

PCT/JP99/02847

2005.99

EU

JP99/02847

日本国特許庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

REC'D 16 JUL 1999

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日

Date of Application:

1998年 9月30日

出願番号

Application Number:

平成10年特許願第278909号

出願人

Applicant(s):

ダイセル化学工業株式会社

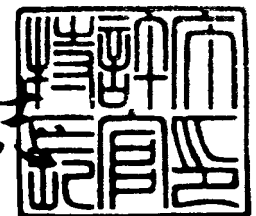
**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

1999年 6月18日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

伴佐山 建夫



出証番号 出証特平11-304308C

【書類名】 特許願

【整理番号】 984108

【提出日】 平成10年 9月30日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B32B 21/08
B32B 27/36

【発明の名称】 生分解性積層体

【請求項の数】 5

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府堺市浜寺南町3丁4-1

 【氏名】 大東 照政

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県松戸市新松戸南1丁-323

 【氏名】 石川 雅博

【特許出願人】

 【識別番号】 000002901

 【住所又は居所】 大阪府堺市鉄砲町1番地

 【氏名又は名称】 ダイセル化学工業株式会社

 【代表者】 児島 章郎

【代理人】

 【識別番号】 100090491

 【郵便番号】 101

 【住所又は居所】 東京都千代田区岩本町2丁目5番12号 サカエビル

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 三浦 良和

 【電話番号】 03-5820-5771

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 026033

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9402017

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 生分解性積層体

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 脂肪族ポリエステル樹脂（a）単独、又は脂肪族ポリエステル樹脂（a）とラクトン樹脂（b）とからなる生分解性樹脂層（1）と、紙、パルプシート及びセルロース系フィルムからなる群から選ばれた 1 以上のシート状物（2）とからなる生分解性積層体。

【請求項 2】 脂肪族ポリエステル樹脂（a）がコハク酸・1，4-ブタンジオールポリエステル、コハク酸・エチレングリコールポリエステル、又はコハク酸／アジピン酸・1，4-ブタンジオールコポリエステルである請求項 1 に記載の生分解性積層体。

【請求項 3】 ラクトン樹脂（b）が、 ϵ -カプロラクトン、4-メチルカプロラクトン、3，5，5-トリメチルカプロラクトン、3，3，5-トリメチルカプロラクトン、 β -プロピオラクトン、 γ -ブチロラクトン、 δ -バレロラクトン、エナントラクトンの単独重合体又はこれらの 2 種以上のモノマーの共重合体、これらの単独又は共重合体の混合物である請求項 1 に記載の生分解性積層体。

【請求項 4】 脂肪族ポリエステル樹脂（a）100～20重量%とラクトン樹脂（b）0～80重量%（脂肪族ポリエステル樹脂とラクトン樹脂の合計は100重量%である。）からなる請求項 1～3 のいずれかに記載の生分解性積層体。

【請求項 5】 生分解性樹脂が、可塑剤、熱安定剤、滑剤、酸化防止剤、紫外線安定剤、帯電防止剤、難燃剤、流滴剤、抗菌剤、防臭剤、充填材、着色剤又はこれらの混合物からなる樹脂添加剤を含むことを特徴とする請求項 1～4 のいずれかに記載の生分解性積層体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、脂肪族ポリエステル樹脂単独又はラクトン樹脂と脂肪族ポリエス

ル樹脂からなる生分解性樹脂層と紙等のシート状物からなる生分解性積層体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来、紙を使用した包装材料等には、紙にポリオレフィン樹脂等の合成樹脂フィルムがラミネートされたものが使用されている。

しかし、紙等単独では水分に弱いので、使用範囲に限界がある。ポリオレフィンのような合成樹脂から製造されたフィルムは、廃棄する際、ゴミの量を増すうえに、埋設すると半永久的に地中に残留し、投棄された場合は景観を損なうという問題を生じている。

これらの問題を解決するために、近年、生分解性樹脂が注目されている。

ここに生分解性樹脂とは、材料としての使用時には汎用のプラスチックとほぼ同等の物性を持つが、廃棄後、土上、土壤中、堆肥中、活性汚泥中、水中等の自然環境下においては速やかにバクテリアやカビ等の微生物により生化学的に、又は温度、湿度、光等の自然条件により、分解、資化される高分子をいい、微細に分解され、ものによっては最終的には二酸化炭素と水になる。

【0003】

従来、生分解性樹脂としては上記諸要求を満足させるために、特定のポリエステル系生分解性樹脂の他、澱粉-EVOH（エチレン-ビニルアルコール共重合体）系樹脂、EVOH系樹脂-脂肪族ポリエステル系樹脂、脂肪族ポリエステル系樹脂-ポリオレフィン系樹脂等、ブレンド系の樹脂組成物が知られており、これらの樹脂又は樹脂組成物はフィルム等各種の形状に成形されて実用に供されているが、生分解性積層体として要求される物性、廃棄後に要求される生化学的分解性等の他、フィルム等の製造時に要求される成形性、紙に対するラミネート性、ラミネート紙の性能等の諸点においてバランスの採れた、優れたものは未だ提案されていない。

特開平 8-188706 号公報には、生分解性樹脂であるポリカプロラクトン（以下、PCLと略称することがある）80～100重量%と、生物によって産出される生分解性直鎖状ポリエステル系樹脂20～0重量%との混合物100重

量部に対して滑剤 0.3～0.8 重量部を配合してなる組成物を成形して得られた生分解性プラスチックフィルム製袋が開示されているが、フィルム成形時の機械的強度に問題があり、フィルムを量産することは困難であるばかりか、該フィルムは生ゴミと共にコンポスト化装置に投入してもフィルムの生化学的分解に 100 日もかかるので、分解速度は十分速いとは言えない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の目的は、このような技術的背景の下に、フィルム自体の成形性が良好で、紙とのラミネート性が良く、得られた積層体が水による紙等の強度の低下防ぎ、包装材料等としてヒートシール性が良好で、生分解性に優れた生分解性積層体を提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明者はかかる目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、特定の脂肪族ポリエステル樹脂単独又は該脂肪族ポリエステル樹脂とラクトン樹脂を使用してフィルムを製造し、該フィルムと紙を熱・圧ラミネートすることにより、フィルムの成形性、フィルム物性、廃棄後の生分解性等の点においてバランスの取れた生分解性積層体が見出され、本発明を完成するに至った。

【0006】

すなわち本発明の第 1 は、脂肪族ポリエステル樹脂 (a) 単独、又は脂肪族ポリエステル樹脂 (a) とラクトン樹脂 (b) とからなる生分解性樹脂層 (1) と、紙、パルプシート及びセルロース系フィルムからなる群から選ばれた 1 以上のシート状物 (2) とからなる生分解性積層体を提供する。

本発明の第 2 は、脂肪族ポリエステル樹脂 (a) がコハク酸・1,4-ブタンジオールポリエステル、コハク酸・エチレングリコールポリエステル、又はコハク酸／アジピン酸・1,4-ブタンジオールコポリエステルである本発明の第 1 に記載の生分解性積層体を提供する。

本発明の第 3 は、ラクトン樹脂 (b) が、 ϵ -カプロラクトン、4-メチルカプロラクトン、3,5,5-トリメチルカプロラクトン、3,3,5-トリメチル

ルカプロラクトン、 β -プロピオラクトン、 γ -ブチロラクトン、 δ -バレロラクトン、エナントラクトンの単独重合体又はこれらの2種以上のモノマーの共重合体、これらの単独又は共重合体の混合物である本発明の第1に記載の生分解性積層体を提供する。

本発明の第4は、脂肪族ポリエステル樹脂(a) 100~20重量%とラクトン樹脂(b) 0~80重量%(脂肪族ポリエステル樹脂とラクトン樹脂の合計は100重量%である。)からなる本発明の第1~3のいずれかに記載の生分解性積層体を提供する。

本発明の第5は、生分解性樹脂が、可塑剤、熱安定剤、滑剤、酸化防止剤、紫外線安定剤、帯電防止剤、難燃剤、流滴剤、抗菌剤、防臭剤、充填材、着色剤又はこれらの混合物からなる樹脂添加剤を含むことを特徴とする本発明の第1~4のいずれかに記載の生分解性積層体を提供する。

【0007】

【発明の実施の形態】

本発明において使用される脂肪族ポリエステル樹脂としては、低分子脂肪族ジカルボン酸と低分子脂肪族ジオールとのポリエステル、コポリエステル等；ポリ乳酸、ポリ乳酸コポリマー等のヒドロキシカルボン酸のポリマー、コポリマー等が挙げられる。

低分子脂肪族ジカルボン酸と低分子脂肪族ジオールとのポリエステルとしては、炭素数1~10の直鎖又は分岐脂肪族ジオールと、炭素数1~10の直鎖又は分岐脂肪族ジカルボン酸からのポリエステルが挙げられ、本発明では特に好ましい。

ジオール含有量は、20~70重量%であり、かつ脂肪族ジカルボン酸含有量30~80重量%のものが用いられる。

脂肪族ポリエステル樹脂としては、GPCによる標準ポリスチレン換算で数平均分子量が20,000以上200,000以下、好ましくは40,000以上のものが使用できる。

分子量が低い脂肪族ポリエステル樹脂をヘキサメチレンジイソシアネートのような脂肪族ジイソシアネートと反応させて、分子量を大きくしたものを使用する

こともできる。

市販のジオール／脂肪族ジカルボン酸からのポリエステルとしては、ポリエチレンサクシネート、ポリブチレンサクシネート、ポリブチレンサクシネート／アジペート等の生分解性のポリエステル樹脂、例えば、ビオノーレ#1000シリーズ、#3000シリーズ、#6000シリーズ（昭和高分子（株）製）等を例示することができる。

ポリ乳酸としては、例えば、ECOPLA（カーギル社製）、ラクティ（島津製作所製）等が挙げられる。

【0008】

本発明においては、脂肪族ポリエステル樹脂にポリラクTONを併用してもよい。

本発明において使用されるラクTON樹脂は、ラクTONモノマーの単独重合体、2種以上のラクTONモノマーからなるラクTON共重合体、ラクTONモノマーとラクTONモノマー以外のモノマーとの共重合体、及びこれらの混合物が挙げられる。

ラクTONモノマーとしては、 ϵ -カプロラクTON；4-メチルカプロラクTON、3, 5, 5-トリメチルカプロラクTON、3, 3, 5-トリメチルカプロラクTONなどの各種メチル化カプロラクTON； β -プロピオラクTON； γ -ブチロラクTON； δ -バレロラクTON；エナントラクTON等が挙げられる。

ラクTONモノマーと共重合されるラクTONモノマー以外のモノマーとしては、乳酸、ヒドロキシプロピオン酸、ヒドロキシ酪酸等の脂肪族ヒドロキシカルボン酸；後述する脂肪族ポリエステルで例示される脂肪族ジオール及び脂肪族ジカルボン酸が挙げられる。

ポリカプロラクTONとしては、数平均分子量が10,000～1,000,000、好ましくは50,000～500,000、さらに好ましくは200,000以下のものである。

上記分子量のポリカプロラクTONはJIS K6726の規定による相対粘度1.15～2.80を有するものであり、特に好ましくは1.50以上のものである。

ポリカプロラクトンとしては、例えばプラクセルH（ダイセル化学工業（株）製）等の市販品が利用できる。

【0009】

ポリカプロラクトンとジオール／脂肪族ジカルボン酸の脂肪族ポリエステル樹脂の混合物を用いる場合は、ポリカプロラクトン／脂肪族ポリエステル樹脂の重量比率0／100～80／20、好ましくは0／100～50／50の範囲で配合される。

ポリカプロラクトンとポリ乳酸の混合物を用いる場合は、ポリカプロラクトン／脂肪族ポリエステル樹脂配合重量比率は、0／100～60／40、好ましくは0／100～50／50の範囲である。

ポリ乳酸、ジオール／脂肪族シカルボン酸からのポリエステル、ポリカプロラクトンの生分解ポリマーの三種を混合して用いる場合は、ジオール／脂肪族シカルボン酸からのポリエステルとポリカプロラクトンの重量比率が20／80～80／20であり、ポリ乳酸とポリカプロラクトンの重量比率が20／80～80／20であるように配合する。

脂肪族ポリエステル樹脂の配合量が上記範囲未満では、積層体に加工した場合には耐熱性が不十分になる場合がある。

【0010】

脂肪族ポリエステル樹脂には、他の合成及び／又は天然高分子を混合することもできる。

合成高分子としては、他の脂肪族ポリエステル、生分解性セルロースエステル、ポリペプチド、ポリビニルアルコール、又はこれらの混合物が挙げられる。

天然高分子としては、澱粉、セルロース、紙、パルプ、綿、毛、絹、カラギーナン、キチン・キトサン質、天然直鎖状ポリエステル系樹脂、椰子殻粉末、クルミ殻粉末等の植物物質微粉末又はこれらの混合物が挙げられる。

【0011】

上記合成高分子の生分解性セルロースエステルとしては、酢酸セルロース、セルロースブチレート、セルロースプロピオネート等の有機酸エステル；硝酸セルロース、硫酸セルロース、リン酸セルロース等の無機酸エステル；セルロースア

セテートプロピオネート、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートフタレート、硝酸酢酸セルロース等の混成エステルが例示できる。これらのセルロースエステルは、単独でまたは二種以上混合して使用できる。これらのセルロースエステルのうち有機酸エステル、特に酢酸セルロースが好ましい。

これらのフィルムは、シート状物（２）としても生分解性樹脂層（１）としても使用できる。

【0012】

前記合成高分子としてのポリペプチドとしては、ポリアミノ酸およびポリアミドエステル等が例示できる。

【0013】

前記澱粉としては、生澱粉、加工澱粉及びこれらの混合物が挙げられる。

生澱粉としてはトウモロコシ澱粉、馬鈴薯澱粉、甘藷澱粉、コムギ澱粉、キャッサバ澱粉、サゴ澱粉、タピオカ澱粉、コメ澱粉、マメ澱粉、クズ澱粉、ワラビ澱粉、ハス澱粉、ヒシ澱粉等が挙げられ、加工澱粉としては、物理的変性澱粉（ α -澱粉、分別アミロース、湿熱処理澱粉等）、酵素変性澱粉（加水分解デキストリン、酵素分解デキストリン、アミロース等）、化学分解変性澱粉（酸処理澱粉、次亜塩素酸酸化澱粉、ジアルデヒド澱粉等）、化学変性澱粉誘導体（エステル化澱粉、エーテル化澱粉、カチオン化澱粉、架橋澱粉等）などが挙げられる。

上記の中、エステル化澱粉としては、酢酸エステル化澱粉、コハク酸エステル化澱粉、硝酸エステル化澱粉、リン酸エステル化澱粉、尿素リン酸エステル化澱粉、キサントゲン酸エステル化澱粉、アセト酢酸エステル化澱粉など；エーテル化澱粉としては、アリルエーテル化澱粉、メチルエーテル化澱粉、カルボキシメチルエーテル化澱粉、ヒドロキシエチルエーテル化澱粉、ヒドロキシプロピルエーテル化澱粉など；カチオン化澱粉としては、澱粉と２-ジエチルアミノエチルクロライドの反応物、澱粉と２，３-エポキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライドの反応物など；架橋澱粉としては、ホルムアルデヒド架橋澱粉、エピクロルヒドリン架橋澱粉、リン酸架橋澱粉、アクロレイン架橋澱粉などが挙げられる。

上記澱粉の添加量は特に限定されるものではないが、上記添加目的を効果的に

達成するためには、脂肪族ポリエステル樹脂単独、又はラクトン樹脂と脂肪族ポリエステル樹脂の合計量 100 重量部に対して、10～80 重量部が好ましいが、25～50 重量部の範囲が特に好ましい。

【0014】

本発明においては、生分解性樹脂に樹脂添加剤を配合することができる。樹脂添加剤としては、可塑剤、熱安定剤、滑剤、酸化防止剤、紫外線安定剤、帯電防止剤、難燃剤、流滴剤、抗菌剤、防臭剤、充填材、着色剤又はこれらの混合物が挙げられる。

【0015】

上記滑剤としては、一般に用いられるものが使用可能である。たとえば、脂肪酸エステル、炭化水素樹脂、パラフィン、高級脂肪酸、オキシ脂肪酸、脂肪酸アミド、アルキレンビス脂肪酸アミド、脂肪族ケトン、脂肪酸低級アルコールエステル、脂肪酸多価アルコールエステル、脂肪酸ポリグリコールエステル、脂肪族アルコール、多価アルコール、ポリグリコール、ポリグリセロール、金属石鹸、変性シリコンまたはこれらの混合物が挙げられる。好ましくは、脂肪酸エステル、炭化水素樹脂等が挙げられる。

配合量は、脂肪族ポリエステル樹脂単独、又はラクトン樹脂と脂肪族ポリエステル樹脂との合計 100 重量部に対し、滑剤を 0.05～5 重量部、好ましくは、0.1～3 重量部を添加する。0.05 重量部未満であると効果が充分でなく、5 重量部を超えるとロールに巻きつかなくなり、物性も低下する。市販品としては、リケスター EW-100（理研ビタミン社製）やヘキストワックス OP（ヘキスト社製）等が挙げられる。

脂肪酸アミドは公知のものが使用できるが、その中で、本発明による製品の用途が多岐に亘るため、安全性が高く、且つ、FDA（米国食品医薬品局）に登録されているエチレンビスステアリン酸アミド、ステアリン酸アミド、オレイン酸アミド、エルカ酸アミドがよい。

脂肪酸アミドの配合割合は、主要ポリマー成分としての樹脂量 100 重量部に対し 0.2～5 重量部、望ましくは 0.3～1.5 重量部の範囲で添加される。

0.2 重量部以下ではブロッキング防止効果が少なく、一方 5 重量部より多い

と積層体の滑りも大きくなり過ぎ、印刷適性、接着性等も悪くなる。

液状滑剤としては、融点が70℃以下の、好ましくは常温で液状のものが使用される。

液状滑剤としては、パラフィンワックス；ステアリルアルコール；ステアリン酸；及びステアリン酸ブチル、ステアリン酸モノグリセリド、ペンタエリスリトールテトラステアレート、ステアリルステアレート等のステアリン酸エステル類などが挙げられる。

液状滑剤として最も望ましい流動パラフィンは、経口急性毒性（ラット）LD50が5g/kgであるので非常に安全であり、食品衛生法の食品添加物として認められていて、非常に好都合の材料である。

液状滑剤を混合する場合は、樹脂を含む全体の系が、上述のそれぞれの固体滑剤の融点以上のときは実用上使用可能であるが、望ましくは、室温において液体である流動パラフィンを使用することが作業上最もよい。

【0016】

上記可塑剤としては、脂肪族二塩基酸エステル、フタル酸エステル、ヒドロキシ多価カルボン酸エステル、ポリエステル系可塑剤、脂肪酸エステル、エポキシ系可塑剤またはこれらの混合物が挙げられる。たとえば、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル（DOP）、フタル酸ジブチル（DBP）、フタル酸ジイソデシル（DIDP）等のフタル酸エステル、アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル（DOA）、アジピン酸ジイソデシル（DIDA）等のアジピン酸エステル、アゼライン酸ジ-2-エチルヘキシル（DOZ）等のアゼライン酸エステル、アセチルクエン酸トリ-2-エチルヘキシル、アセチルクエン酸トリブチル等のヒドロキシ多価カルボン酸エステル、ポリプロピレングリコールアジピン酸エステル等のポリエステル系可塑剤であり、これらは一種または二種以上の混合物で用いられる。好ましくは、アゼライン酸ジ-2-エチルヘキシル（DOZ）が挙げられる。

これら可塑剤の添加量としては、脂肪族ポリエステル樹脂単独、又はラクトン樹脂と脂肪族ポリエステル樹脂との合計100重量部に対して、3～30重量部の範囲が好ましい。さらに、好ましくは5～15重量部である。3重量部未満で

あると、破断伸びや衝撃強度が低くなり、また30重量部を超えると、破断強度や衝撃強度の低下を招くので好ましくない。

【0017】

上記熱安定剤としては、脂肪族カルボン酸塩がある。脂肪族カルボン酸としては、特に脂肪族ヒドロキシカルボン酸が好ましい。脂肪族ヒドロキシカルボン酸としては、乳酸、ヒドロキシ酪酸等の天然に存在するものが好ましい。

塩としては、ナトリウム、カルシウム、アルミニウム、バリウム、マグネシウム、マンガン、鉄、亜鉛、鉛、銀、銅等の塩が挙げられる。これらは、一種または二種以上の混合物として用いることができる。

添加量としては、脂肪族ポリエステル樹脂単独、又はラクトン樹脂と脂肪族ポリエステル樹脂との合計100重量部に対して、0.5～10重量部の範囲で、好ましくは、0.5～5重量部の範囲である。上記範囲で熱安定剤を用いると、衝撃強度（アイゾット衝撃値）が向上し、破断伸び、破断強度、衝撃強度のばらつきが小さくなる効果がある。

【0018】

前記脂肪族ポリエステル樹脂単独、ラクトン樹脂と脂肪族ポリエステル樹脂との組成物又は更に前記各種添加剤を加えた組成物に対して、必要に応じて、光分解又は生分解促進剤、直径が50ミクロン以下の、紙より製造した微粉末粒子、熱安定剤、増量剤、タルク、炭酸カルシウム等の充填剤、滑剤、着色剤、難燃剤、耐水化剤、自動酸化剤、紫外線安定剤、架橋剤、抗菌剤、除草剤、酸化防止剤、脱臭剤等を添加することができる。又、澱粉変性剤として、尿素、アルカリ土類、アルカリ金属水酸化物及びこれらの混合物も添加可能である。

タルク、炭酸カルシウム等の充填剤は、ラクトン樹脂、例えばポリカプロラクトン、と脂肪族ポリエステル、例えばポリブチレンサクシネート、の合計100重量部と充填剤、例えばタルク、10～50重量部の比率で混合される。

【0019】

微粉末シリカは、湿式法でつくられたシリカや、四塩化ケイ素の酸水素焔中での高温加水分解により製造されたシリカでもよいが、粒径が50nm以下のものがよく、本発明では脂肪族ポリエステル樹脂またはポリカプロラクトンとの混合

物中に加熱混練され、この時、かなりの高い剪断力が作用し二次凝集粒子がほぐされ、製品の積層体のブロッキング防止効果を発揮する。

微粉末シリカの添加量は、樹脂量 100 重量部に対して 0.1～3 重量部の範囲で添加される。

主要ポリマー成分としてのポリカプロラクトンや脂肪族ポリエステル樹脂は、通常ペレットもしくはビーズ状で供給される。嵩比重の極めて小さい微粉末シリカ等を均一に混合する時、どうしてもペレットもしくはビーズの表面をウェットにしなければならない。ウェット剤としての流動パラフィンの添加量は、ポリカプロラクトン及び脂肪族ポリエステル樹脂の合計量 100 重量部に対して、0.1～3 重量部、望ましくは 0.2～0.7 重量部の範囲で添加される。3 重量部を超えるとタンブラーの内面がべたついて安定な製造が困難となり、0.1 重量部未満では効果が少ない。

【0020】

上記光分解促進剤としては、例えば、ベンゾイン類、ベンゾインアルキルエーテル類、ベンゾフェノン、4,4-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノンなどのベンゾフェノンとその誘導体；アセトフェノン、 α , α -ジエトキシアセトフェノンなどのアセトフェノンとその誘導体；キノン類；チオキサントン類；フタロシアニンなどの光励起剤、アナターゼ型酸化チタン、エチレンー酸化炭素共重合体、芳香族ケトンと金属塩との増感剤などが例示される。

これらの光分解促進剤は、1 種又は 2 種以上併用できる。

【0021】

上記生分解促進剤には、例えば、オキソ酸（例えば、グリコール酸、乳酸、クエン酸、酒石酸、リンゴ酸、などの炭素数 2～6 程度のオキソ酸）、飽和ジカルボン酸（例えば、修酸、マロン酸、コハク酸、無水コハク酸、グルタル酸、などの炭素数 2～6 程度の低級飽和ジカルボン酸など）などの有機酸；これらの有機酸と炭素数 1～4 程度のアルコールとの低級アルキルエステルが含まれる。好ましい生分解促進剤には、クエン酸、酒石酸、リンゴ酸などの炭素数 2～6 程度の有機酸、及び椰子殻活性炭等が含まれる。

これらの生分解促進剤も 1 種又は 2 種以上併用できる。

【0022】

本発明に用いられる生分解性樹脂層（1）を得るための樹脂または樹脂組成物のメルトフローインデックス（MI）は、190℃における荷重2,160gで測定して、0.5～100g/10min、好ましくは1～20g/10min、特に好ましくは1～5g/10minである。

【0023】

生分解性樹脂層（1）の厚さは、目的に応じて選択され、特に制限はないが、例えば0.1μm～10mm、好ましくは1μm～1mm、特に好ましくは10μm～0.1mmである。

【0024】

本発明において使用されるシート状物（2）としては、自然環境下に分解できる物であればよく、紙、パルプシートまたはセルロースフィルム等が挙げられる。

【0025】

本発明の生分解性積層体を得るには、脂肪族ポリエステル含有樹脂、又は脂肪族ポリエステル含有樹脂組成物をTダイ型押出機等を使用して、フィルムに成形し、得られたフィルムを紙等にラミネートして製造することができる。

上記フィルムは、一軸又は二軸延伸されていてもよい。

あるいは脂肪族ポリエステル含有樹脂、又は脂肪族ポリエステル含有樹脂組成物を溶融または溶媒に溶解して紙の上に塗布しても製造することができる。

また、本発明の生分解性積層体の構成は、一枚の生分解性樹脂層（1）と一枚のシート状物（2）からできていても、二枚の生分解性樹脂層（1）の間に一枚のシート状物（2）が挟まれていても、二枚のシート状物（2）の間に一枚の生分解性樹脂層（1）が挟まれていても、生分解性樹脂層（1）とシート状物（2）が交互に複数積層されていてもよい。

【0026】

本発明の生分解性積層体は、一般包装材料、コンポストバッグ、マルチフィルム、紙器類、カップ（食品用以外）等を使用される。

本発明の生分解性積層体は、生分解性樹脂層（1）により防水性とヒートシー

ル性が付与される。また、生分解性樹脂層（１）の生分解性が良いので、自然環境下に放置されると１年以内に形状を留めなくなる。

【0027】

【実施例】

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

なお、実施例中「％」及び「部」とあるのは、特に断りのない限り重量基準を表す。

メルトインデックスは190℃における2, 160 g加重の時の値である。

【0028】

[実施例1]

予めコロナ放電処理を施した紙（晒しクラフト紙、秤量80 g/m²）を用意した。

予め、60℃、3時間、乾燥したポリカプロラクトン（ダイセル化学工業（株）製）30部とポリ1, 4-ブタンジオール-コハク酸エステル（ビオノーレ1003（昭和高分子（株）製））70部の混合物のメルトインデックスは20であった。

ポリカプロラクトンとビオノーレを上記比率で2軸スクリータイプのベント式押出機（40 mm径）に供給し、ダイス出口温度200℃、引取速度20 m/minでフィルム状に押出して、該樹脂フィルムと上記紙を冷却ロールとプレスロールにより熱・圧着して樹脂層の厚さ30 μmの生分解性積層体を得た。

得られた生分解性積層体を使用して、生分解性樹脂層（１）を内側にして袋状に折り畳み、入り口を除きヒートシールして袋を作成した。袋の中に書類を入れた後、入り口をヒートシールにより封じた。

このものは、雨に当たっても中の書類は濡れなかった。

また、生分解性樹脂層（１）のフィルムを堆肥中に埋めて、60日放置したところ、フィルムの形状は残っていなかった。

【0029】

[実施例2]

ポリカプロラクトン（PCLH7（ダイセル化学工業（株）製））30部と脂肪族ポリエステル（ビオノーレ#1001（昭和高分子（株）製））70部を2軸スクリータイプの本ト式押出機（40mm径）に供給し、ダイス温度180℃で押出してラクトン含有樹脂のペレットを得た。

このラクトン含有樹脂のメルトインデックスは2g/10minであった。

調製したペレットを用いて以下の如き成形条件でTダイ押出法によりフィルムを製造し、該フィルムを実施例1で使用した紙の両面にラミネートした。

成形条件

押出機：40mm径押出機

スクリー：L/D=28、MDPE（中密度ポリエチレン）用スクリー

Tダイ：幅50mm、ギャップ3.0mm

押出温度：シリンダー先端部において200℃

ダイ温度：200℃

樹脂温度（T1）：180℃

スクリー回転数：15rpm

吐出量：15kg/hr

また、実施例2で得られたフィルムを、下記方法により生分解性試験を行った結果、活性汚泥による分解では実施例2の積層体は28日間で約75%が分解した。

生分解性試験方法：上記で得られたフィルムを粉碎し、都市下水汚泥環境下に於て、JIS K6950に準じた28日間の生分解性試験に供した。

【0030】

[実施例3]

脂肪族ポリエステル（ビオノーレ#1003（昭和高分子（株）製）、メルトインデックス5.6）を2軸スクリータイプの本ト式押出機（40mm径）に入れ、ダイス温度200℃でフィルム状に押出して、該樹脂フィルムを実施例1で使用した紙の2枚の間に挟み、冷却ロールとプレスロールにより熱・圧着して樹脂層の厚さ約30μmの生分解性積層体を得た。

【0031】

[実施例 4]

コハク酸 ($M_w = 118$) 35.4 g と 1, 4-ブタンジオール ($M_w = 90$) 29.1 g とテトライソプロピルチタネート 0.02 g を攪拌機、分流通管、ガス導入管、減圧用管を備えたフラスコに入れ、窒素雰囲気常圧下、200℃で2時間、引き続いて徐々に減圧にしながら、0.5 mmHg 以下に到達した後、200℃で5時間攪拌し、水及び過剰の 1, 4-ブタンジオールを系内から留出除去し、ポリエステル樹脂を合成した。

次に、窒素雰囲気常圧下、200℃でヘキサメチレンジイソシアネート ($M_w = 168$) を 0.8 g 添加して、分子量を上げたポリエステル樹脂 (A) を合成した。ポリエステル樹脂 (A) の数平均分子量は GPC による標準スチレン換算で約 44,000、重量平均分子量は約 185,000 であった。

ポリエステル樹脂 (A) とポリカプロラクトンとの混練およびシートサンプルの成形は、以下の方法で行った。

ポリエステル樹脂 (A) を 100 重量部と、ポリカプロラクトン「PCLH7」(ダイセル化学工業製、数平均分子量 70,000) 11.1 重量部をラボプラストミルに供給して 150℃、30 rpm で混練し、トルクが安定した後、更に 10 分間加熱混練した。得られた樹脂組成物を加熱プレス成形し、150×150×1 mm シートを作製した。加熱プレス成形は、金型に必要量の樹脂を入れて予熱 (150℃, 10 分間) し、加圧成形 (150℃, 100 kg/cm², 10 分間) した後、自然放冷し、金型からシートを取り出す方法で行った。

生分解性を、JIS K6950 に準じて、活性汚泥中での酸素消費量から求めた。結果は 4 週間培養後の分解率で、36% であった。

【0032】

[実施例 5]

コハク酸ジメチル ($M_w = 146$) 43.8 g、1, 4-ブタンジオール 29.1 g、テトライソプロピルチタネート 0.02 g を攪拌機、分流通管、ガス導入管、減圧用管を備えたフラスコに入れ、窒素雰囲気常圧下、190℃で2時間、引き続いて徐々に減圧にしながら、1~0.5 mmHg で 200℃に昇温して8時間攪拌し、更に 0.5~0.1 mmHg で 210~220℃に昇温して5時間

攪拌し、メタノール及び過剰の 1, 4-ブタンジオールを系内から留出除去し、ポリエステル樹脂 (B) を合成した。ポリエステル樹脂 (B) の数平均分子量は約 38000、重量平均分子量は約 75000 であった。

ポリエステル樹脂 (B) とポリカプロラクトンとの混練とシートサンプルの成形は、以下の方法で行った。

ポリエステル樹脂 (B) を 100 重量部と、ポリカプロラクトン「PCLH1P」(ダイセル化学工業製、数平均分子量 10,000) 11.1 重量部をラボプラストミルに供給して 150℃、30rpm で、トルクが安定した後、10 分間加熱混練した。得られた樹脂組成物を、加熱プレス成形して 150×150×1mm シートを作製した。加熱プレス成形は、金型に必要量の樹脂を入れて予熱 (150℃、10 分間) し、加圧成形 (150℃、100kg/cm²、10 分間) した後、自然放冷し、金型からシートを取り出す方法で行った。

生分解性を、実施例 4 と同様にして求めた。結果は 4 週間培養後の分解率で、40% であった。

【0033】

この結果、実施例 4、5 の実際の生分解性結果は、ポリエステル樹脂 (A)、(B) およびポリカプロラクトンの混合比率から期待される生分解率 (実施例 4 では 10%、実施例 5 では 22%) よりも、それぞれ約 260% と 100% 改善されていることが分かる。これはポリエステル樹脂 (A)、(B) はポリカプロラクトンにより、誘引分解したものと考えることができる。

以上のことから、ポリカプロラクトンを混練することにより、被混練脂肪族ポリエステル樹脂の融点低下等物性の低下を殆ど伴うことなく、混練による生分解性の改善効果が明らかである。

【0034】

【発明の効果】

本発明によれば、成形性、使用時の物性、廃棄後の分解性等の点においてバランスのとれた、生分解性積層体を得られた。

また、全体を生分解性樹脂で製造する場合に比べて、紙を使用する分だけ原料費が安い。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 紙等のシート状物に樹脂フィルムを積層した生分解性積層体において、フィルム自体の成形性が良好で、紙等とのラミネート性が良く、得られた積層体が水による紙等の強度の低下防ぎ、包装材料等としてヒートシール性が良好で、生分解性に優れた生分解性積層体を提供すること。

【解決手段】 コハク酸・1,4-ブタンジオールポリエステル、コハク酸・エチレングリコールポリエステル、又はコハク酸／アジピン酸・1,4-ブタンジオールコポリエステルである脂肪族ポリエステル樹脂（a）単独、又は脂肪族ポリエステル樹脂（a）とラクトン樹脂（b）とからなる生分解性樹脂層（1）を、紙等にラミネートする。

【選択図】 なし

【書類名】 職権訂正データ
【訂正書類】 特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】 000002901
【住所又は居所】 大阪府堺市鉄砲町1番地
【氏名又は名称】 ダイセル化学工業株式会社

【代理人】 申請人

【識別番号】 100090491
【住所又は居所】 東京都千代田区岩本町2丁目5番12号 サカエビ
ル 三浦特許事務所
【氏名又は名称】 三浦 良和

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002901]

1. 変更年月日	1990年 8月28日
[変更理由]	新規登録
住 所	大阪府堺市鉄砲町1番地
氏 名	ダイセル化学工業株式会社